



PATENTSCHRIFT 1 147 799

BEST AVAILABLE COPY

DBP 1 147 799

KL. 46 25 7

INTERNAT. KL. C 101

ANMELDETAG: 3. AUGUST 1960

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 25. APRIL 1963AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 21. NOVEMBER 1963STIMMT ÜBEREIN
MIT AUSLEGESCHRIFT1 147 799 (E 19712 IV d / 46 a⁹)

1

Die Erfindung betrifft die Verbesserung der Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen und der Stockpunkte der Kohlenwasserstoff-Treib- und -Brennstoffe vom Siedebereich zwischen etwa 120 und 400° C, und zwar besonders Heizöle und Dieseltreibstoffe, Leuchtöl, Turbinendüsentreibstoffe für Flugzeuge und andere Brennstoffe, die tiefen Temperaturen ausgesetzt werden.

Mit steigender Verwendung von Kohlenwasserstoff-Treib- und -Brennstoffen aller Art ist in Gegenden, die tiefen Temperaturen ausgesetzt sind, eine ernste Schwierigkeit entstanden, die auf das Verhalten der Treib- und Brennstoffe in der Kälte zurückzuführen ist. Besonders ernste Probleme bestehen bei Heizölen, Diesel- und Düsentreibstoffen, die zu hohe Stockpunkte haben und daher zu Verteilungsschwierigkeiten, Betriebsschwierigkeiten oder beiden Arten von Schwierigkeiten führen. So wird z. B. die Verteilung von Heizölen durch Pumpen oder Abhebern bei Temperaturen in der Gegend des Stockpunktes des Öles unmöglich. Außerdem läßt sich die Strömung des Öles durch die Filter bei derartigen Temperaturen nicht mehr aufrechterhalten, was zum Versagen der betreffenden Anlage führt.

Ferner hat das Tieftemperaturverhalten von Erdöldestillat-Treib- und -Brennstoffen eines Siedebereiches von etwa 120 bis 400° C in den letzten Jahren infolge des steigenden Bedarfs nach solchen Treib- und Brennstoffen in subarktischen Gebieten und infolge der Entwicklung der Turbinendüsenflugzeuge, die in Höhen fliegen können, wo Temperaturen von -45° C oder darunter vorkommen, steigende Beachtung gefunden.

Die Erfindung ist von besonderer Bedeutung für Düsentreibstoffe, die ein leuchtölartiges Gasöl und eine Schwebbenzinfraction enthalten.

Es ist bekannt, zu Schmierölen Stockpunkterniedriger zuzusetzen, um ihre Stockpunkte herabzusetzen. Diese Schmierölzusätze, die meist durch Alkylierung von Benzol oder Naphthalin oder Derivaten derselben, durch Polymerisation niedermolekularer Methacrylsäureester oder durch Kondensationspolymerisation hergestellte organische Verbindungen von hohem Molekulargewicht sind, sind für Destillate mittlerer Siedelage oder leichtere Treibstoffe nicht zufriedenstellend. Das ungünstige Verhalten dieser Zusätze ist möglicherweise aus den Strukturunterschieden zwischen den Wachsen zu erklären, die in Schmierölen und in sogenannten Destillaten mittlerer Siedelage vorkommen.

Als Stockpunkterniedriger für Schmieröle hat sich eine große Anzahl von Verbindungen als wirksam

Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoff

Patentiert für:

Esso Research and Engineering Company,
Elizabeth, N. J. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 3. August und 23. September 1959
(Nr. 831 244 und Nr. 841 664)

Stephan Ilnyckyj und Charles B. Rugar,
Sarnia, Ontario (Kanada),
sind als Erfinder genannt worden

2

erwiesen. Die am besten bekannten Stockpunkterniedriger für Schmieröle sind Kondensationsprodukte aus chloriertem Wachs und Naphthalin, Polymethacrylsäuremethylester sowie Abwandlungen derselben. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Wirkung dieser Stockpunkterniedriger darauf beruht, daß beim Kühlen des den Zusatz enthaltenden Öles die Kohlenwasserstoffkette der Zusatzverbindung sich in das Kristallgitter des sich abscheidenden Wachses einlagert, während der andere Teil des Moleküls des Stockpunkterniedrigers die Kristalle daran hindert, aneinander anzuhaften und eine Gelstruktur zu bilden. Die Tatsache, daß diese Zusätze bei Destillaten mittlerer Siedelage unwirksam sind, mag mindestens teilweise auf die grundlegenden Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen den in Schmierölen enthaltenen Wachsen und den in Destillaten mittlerer Siedelage enthaltenen Wachsen zurückzuführen sein.

Die Erfindung betrifft einen Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoff mit einem Siedebereich zwischen etwa 120 und 400° C, der sich dadurch kennzeichnet, daß er ein öllösliches Mischpolymerisat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1000 und 3000 aus Äthylen und einem olefinisch ungesättigten aliphatischen Monomeren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen je

Molekül, welches etwa 1 bis 40 Gewichtsprozent an der letztgenannten Komponente aufweist, in Mengen bis etwa 1,0 Gewichtsprozent enthält.

Zu den Treib- und Brennstoffen, die erfindungsgemäß durch den Zusatz dieses Stockpunkterniedrigers verbessert werden können, gehören Turbinendüsentreibstoffe für Flugzeuge, Leuchtöl, Dieseltreibstoffe und Heizöle. Die Düsentreibstoffe siedend normalerweise zwischen etwa 120 und 288° C, die Leucht- und Heizöle zwischen etwa 150 und 400° C.

Zu den olefinisch ungesättigten aliphatischen Monomeren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Molekül gehören Vinylacetat, Vinylpropionat, Methacrylsäuremethylester, Allyl-äthyläther, Divinyläther, Acrylnitril und Vinylacetonitril.

Die polymeren Stockpunkterniedriger können erfindungsgemäß zusammen mit den verschiedensten anderen Zusätzen angewandt werden, die man üblicherweise den obengenannten Treib- oder Brennstoffen beigibt. Typische Zusätze dieser Art sind Rostinhibitoren, Antiemulgiemittel, Korrosionsinhibitoren, Oxydationsverzögerer, Dispergiermittel, Farbstoffe, Farbstoffstabilisatoren, Trübungsinhibitoren und antistatische Mittel. Oft ist es zweckmäßig, Zusatzkonzentrate herzustellen und auf diese Weise dem betreffenden Treib- oder Brennstoff sämtliche Zusätze auf einmal hinzuzufügen.

Der Stockpunkterniedriger ist ein Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat. Vorzugsweise soll das Mischpolymerisat etwa 60 bis 99 Gewichtsprozent Äthylen und etwa 40 bis 1 Gewichtsprozent Vinylacetat enthalten. Ein vorteilhaftes Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat enthält etwa 15 bis 25, z. B. etwa 20 Gewichtsprozent Vinylacetat.

Die Molekulargewichte der Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat sind kritisch und sollen im Bereich von etwa 1000 bis 3000, vorzugsweise von etwa 1500 bis 2200, liegen. Die Molekulargewichte werden nach der Methode von K. Rast (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 55 [1922], S. 1051 und 3727) bestimmt.

Das Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat wird dem Brennstoff in Konzentrationen im Bereich von etwa 0,001 bis 0,5, vorzugsweise von 0,005 bis 0,1 Gewichtsprozent zugesetzt.

Überraschenderweise haben diese Mischpolymerisate von niedrigem Molekulargewicht keine Wirkung auf die Stockpunkte von Schmierölen, was auf den Unterschied in der Struktur zwischen den in Schmierölen enthaltenen Wachsen und den in Destillaten mittlerer Siedelage enthaltenen Wachsen hindeutet. Die Mischpolymerisate von niedrigem Molekulargewicht können nach jedem beliebigen Verfahren mit Hilfe von Peroxyden hergestellt werden. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, zuerst ein Polymerisationsprodukt von höherem mittlerem Molekulargewicht herzustellen und aus diesem dann ein Produkt zu gewinnen, welches ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 3000 besitzt. Da solche Polymerisationsprodukte normalerweise aus Gemischen von Polymerisaten bestehen, deren Molekulargewichte über einen weiten Bereich verteilt sind, besteht ein gutes Verfahren zur Gewinnung desjenigen Teiles des Produktes, der Molekulargewichte im Bereich von 1000 bis 3000 aufweist, darin, das Produkt mit einem Lösungsmittel, wie n-Heptan oder Methyläthylketon, zu extrahieren. Andere Methoden zur Gewinnung von Polymerisaten von niedrigem Molekulargewicht sind

der thermische Abbau von Polymerisaten von hohem Molekulargewicht oder die Behandlung von Polymerisaten von hohem Molekulargewicht mit Ozon, um die Polymerketten zu zerbrechen.

- 5 Ein sehr vorteilhaftes Verfahren besteht darin, die Polymerisation in Lösung in Benzol unter Verwendung von Di-tert.-butylperoxyd als Erreger bei einer Temperatur im Bereich von etwa 138 bis 171° C durchzuführen. Die bevorzugte Temperatur ist etwa 150° C.
- 10 Der Druck liegt im Bereich von etwa 48 bis 136 atü, vorzugsweise bei etwa 55 atü. Der Autoklav oder die sonstige Vorrichtung, die das Lösungsmittel, den Erreger und das Vinylacetat enthält, wird etwa dreimal mit Stickstoff und zweimal mit Äthylen ausgespült und dann mit so viel Äthylen beschickt, daß beim Erhitzen auf die Reaktionstemperatur der gewünschte Druck entsteht. Während der Polymerisation wird jedesmal, wenn der Druck um etwa 6,8 atü gefallen ist, weiteres Äthylen zugesetzt. Die Polymerisation wird als vollständig betrachtet, wenn der stündliche Druckabfall geringer als 3,4 atü ist. Das Produkt wird von festen Stoffen befreit, und das nicht umgesetzte Vinylacetat wird im Vakuum abgetrieben.

Für die Herstellung der Polymerisate wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung kein Schutz beansprucht.

Typische Destillatbrennstoffe von einem Siedebereich zwischen 120 und 400° C, denen die erfindungsgemäßen Zusätze beigegeben werden können, sind Heizöle mittlerer Siedelage. Diese Brennstoffe sind von technischem Gütegrad und besitzen die folgenden typischen Kennwerte:

Zusammensetzung

| | |
|-------------------------------------|----|
| Destillatgasöl | 40 |
| katalytisch gespaltenes Gasöl | 60 |

Kennwerte

| | |
|-------------------------------------|--------|
| Spezifisches Gewicht | 0,8811 |
| ASTM-Stockpunkt ohne Zusatz, ° C .. | -6,7 |
| Flammpunkt nach Pensky-Martin, ° C | 89 |
| ASTM-Destillation, ° C | |
| Siedebeginn | 203 |
| 10% | 255,5 |
| 50% | 296,5 |
| 90% | 322 |
| Siedeende | 340 |

Die durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Zusätze erzielbaren Vorteile ergeben sich aus der folgenden Tabelle. Alle darin angegebenen Stockpunkte sind nach der ASTM-Prüfnorm D-97-47 bestimmt.

55 Eine Anzahl von Prüfungen wird mit verschiedenen Polymerisaten in einem Gemisch aus gleichen Anteilen ungespaltenen und gespaltenen Gasöls ausgeführt. Das ungespaltene Gasöl siedet im Bereich von etwa 177 bis 371° C, das gespaltene im Bereich von etwa 177 bis 343° C. Das Gemisch hat einen Stockpunkt von -6,7° C. Die verschiedenen Polymerisate sind bei verschiedenen Drücken und sonstigen unterschiedlichen Arbeitsbedingungen hergestellt. Wie bereits erwähnt, sind die kritischen Faktoren hinsichtlich der Polymerisate ihr Molekulargewicht und die Konzentration an Vinylacetat im Polymerisat. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I

Synthese von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylacetat
 Polymerisationsbedingungen: 149° C,
 Di-tert.-butylperoxyd als Erreger, Benzol als Lösungsmittel

| | Versuch Nr. | | | | | | |
|---|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Konzentration an Vinylacetat, Gewichtsprozent | | | | | | | |
| im Benzol | — | 0 | 0,53 | 2,1 | 8,5 | 2,1 | 2,1 |
| im Produkt | 7,5 | 0 | 3,0 | 8,4 | 28,1 | 5,8 | 17,9 |
| Druck, atü | — | 51 | 51 | 51 | 51 | 61,3 | 27,2 |
| Ausbeute, g/g Peroxyd | — | 19 | 18 | 17,5 | 22,5 | 23 | 9 |
| ASTM-Stockpunkt, ° C* | | | | | | | |
| 0,05% | —17,8 | —15 | —15 | —17,8 | —12,2 | —17,8 | —9,4 |
| 0,1% | —31,7 | —17,8 | —17,8 | —23,3 | —31,7 | —28,9 | —12,2 |
| 0,25% | —45,5 | —31,7 | —45,5 | <—56,7 | <—56,7 | <—56,7 | —12,2 |
| 0,5% | —40 | —56,7 | <—56,7 | <—56,7 | <—56,7 | —51,1 | —17,8 |

*) Gemisch aus gleichen Teilen gespaltenen und ungespaltenen Gasöls, ASTM-Stockpunkt —6,7° C.

Tabelle I (Fortsetzung)

| | Versuch Nr. | | | | | | |
|---|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Konzentration an Vinylacetat, Gewichtsprozent | | | | | | | |
| im Benzol | 2,1 | 21,0 | 14,8 | 11,7 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| im Produkt | 12,1 | 53,8 | 44,7 | 35,2 | 24,3 | 20,4 | 14,7 |
| Druck, atü | 40,8 | 51 | 51 | 51 | 51 | 57,8 | 109 |
| Ausbeute, g/g Peroxyd | 14 | 31 | 26 | 23,5 | 18 | 23 | 29,5 |
| ASTM-Stockpunkt, ° C* | | | | | | | |
| 0,05% | —9,4 | —6,7 | —9,4 | —12,2 | —12,2 | —40 | —12,2 |
| 0,1% | —15 | —6,7 | —9,4 | —12,2 | —45,5 | <—56,7 | <—56,7 |
| 0,25% | —26,1 | —6,7 | —12,2 | —51,1 | <—56,7 | <—56,7 | <—56,7 |
| 0,5% | —56,7 | —12,2 | —12,2 | —56,7 | —51,1 | —40 | <—56,7 |

*) Gemisch aus gleichen Teilen gespaltenen und ungespaltenen Gasöls, ASTM-Stockpunkt —6,7° C.

Aus den obigen Werten ergibt sich, daß ein Mischpolymerisat mit einem Gehalt von 3% Vinylacetat sich viel günstiger verhält als ein Polymerisat des Äthylens, welches kein Vinylacetat enthält (Versuch Nr. 3 gegen Versuch Nr. 2). Weiterhin sieht man, daß eine Konzentration an Vinylacetat von etwa 28% sehr wirksam ist (Versuch Nr. 5) und daß die Wirksamkeit des Zusatzes stark abnimmt, wenn die Konzentration des Vinylacetats etwa 40% übersteigt (Versuche Nr. 9 und 10).

Die als Düsentreibstoff verwendete Leuchtölfraction besitzt einen Siedebereich von etwa 93 bis 316° C und eine Siedemitte im Bereich von etwa 215 bis 238° C.

Ein in den folgenden Beispielen verwendeter typischer Düsentreibstoff vom Leuchtölbereich hat die folgenden Kennwerte:

| Art der Analyse (F. I. A.) | Düsentreibstoff |
|----------------------------|-----------------|
| Paraffine, % | 85 |
| Aromaten, % | 15 |

Düsentreibstoff

Flammpunkt (T. C. C.), ° C 43

15 : 5-Destillation, ° C

Siedebeginn 102

2,5% 148

5,0% 165

10,0% 178

50,0% 225

85,0% 258

90,0% 264

95,0% 272

Siedende 277

Rückstand, % 3,0

Bei einer Anzahl von Versuchen wird der Leuchtölfraction ein Mischpolymerisat von Äthylen und Vinylacetat zugesetzt. Das Molekulargewicht des Mischpolymerisats beträgt etwa 800 und sein Gehalt an Vinylacetat etwa 8 Gewichtsprozent.

Der Einfluß dieses Mischpolymerisats auf den Stockpunkt des Düsentreibstoffs ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Tabelle II

Einfluß des Mischpolymerisats auf den Stockpunkt eines Düsentreibstoffs

| Mischpolymerisat, Gewichtsprozent | ASTM-Stockpunkt, °C |
|-----------------------------------|---------------------|
| 0 | -42,8 |
| 0,1 | -42,8 |
| 0,2 | -42,8 |
| 0,5 | -53,9 |

Aus diesen Werten ergibt sich, daß das erfindungsgemäß zu verwendende Mischpolymerisat den Stockpunkt des Düsentreibstoffs erst in Konzentrationen im Bereich von etwa 0,5% beeinflusst.

Weitere Untersuchungen werden mit einem Düsentreibstoff ausgeführt, der aus einer Leuchtölfraction gemäß Tabelle II und verschiedenen Mengen an Schwerbenzin von verschiedenen Siedebereichen besteht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III niedergelegt.

Tabelle III

Einfluß des Schwerbenzingehalts der Leuchtölfraction auf den Stockpunkt

| Schwerbenzin, Volumprozent | ASTM-Stockpunkt, °C | | |
|----------------------------|---|--|--|
| | Schwerbenzin, Siedebereich 60 bis 104°C | Schwerbenzin, Siedebereich 104 bis 160°C | Schwerbenzin, Siedebereich 154 bis 199°C |
| 0 | -42,8 | -42,8 | -42,8 |
| 5 | -42,8 | -42,8 | -45,5 |
| 10 | -42,8 | -42,8 | -45,5 |
| 20 | -45,5 | -42,8 | -45,5 |
| 40 | -53,9 | -53,9 | -48,3 |

Aus den obigen Werten ergibt sich, daß ein Düsentreibstoff, der außer Leuchtöl verschiedene Schwerbenzinfractionen enthält, keinen wesentlich niedrigeren Stockpunkt aufweist, auch wenn man ihm erhebliche Mengen an Schwerbenzin zusetzt.

Bei weiteren Versuchen wird das erfindungsgemäß zuzusetzende Mischpolymerisat in verschiedenen Mengenanteilen Treibstoffen zugesetzt, die aus verschiedenen Mengen an Leuchtöl und Schwerbenzin zusammengesetzt sind. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle IV.

Tabelle IV

Einfluß des Mischpolymerisats auf den ASTM-Stockpunkt von Gemischen einer Leuchtölfraction (Siedende 277°C) mit verschiedenen Mengen an Schwerbenzin

| Mischpolymerisat, Gewichtsprozent | ASTM-Stockpunkt, °C | | |
|-----------------------------------|---|--|--|
| | Schwerbenzin, Siedebereich 60 bis 104°C | Schwerbenzin, Siedebereich 104 bis 160°C | Schwerbenzin, Siedebereich 154 bis 199°C |
| (a) 5 Volumprozent Schwerbenzin | | | |
| 0 | -42,8 | -42,8 | -45,5 |
| 0,1 | -45,5 | -45,5 | -45,5 |
| 0,2 | -45,5 | -45,5 | -45,5 |

Tabelle IV (Fortsetzung)

| Mischpolymerisat, Gewichtsprozent | ASTM-Stockpunkt, °C | | |
|-----------------------------------|---|--|--|
| | Schwerbenzin, Siedebereich 60 bis 104°C | Schwerbenzin, Siedebereich 104 bis 160°C | Schwerbenzin, Siedebereich 154 bis 199°C |
| (b) 10 Volumprozent Schwerbenzin | | | |
| 0 | -42,8 | -42,8 | -45,5 |
| 0,1 | -45,5 | -45,3 | -45,5 |
| 0,2 | -53,9 | -56,7 | -45,5 |
| (c) 40 Volumprozent Schwerbenzin | | | |
| 0 | -53,9 | -53,9 | -48,3 |
| 0,1 | -65 | -76,1 | -62,2 |
| 0,2 | -76,1 | -78,9 | -65 |

Man sieht, daß man durch Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen an Mischpolymerisat bei Verwendung eines Düsentreibstoffs, der aus einer Leuchtölfraction und einer Schwerbenzinfraction zusammengesetzt ist, zu erheblich niedrigeren Stockpunkten gelangt.

Die Zeichnungen zeigen eine Reihe von Kurven, die die Beziehung zwischen verschiedenen Faktoren hinsichtlich der Zusammensetzung, der Herstellung und der Wirkung der Mischpolymerisate veranschaulichen.

Fig. 1 zeigt, daß bei konstantem Druck die Menge an Vinylacetat in dem Mischpolymerisat mit steigender Konzentration an Vinylacetat im Lösungsmittel zunimmt. Hierbei wird die Mischpolymerisation bei einem Druck von 51 atü und einer Temperatur von 149°C unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel und Di-tert.-butylperoxyd als Polymerisationserregere durchgeführt.

Fig. 2 zeigt, daß bei konstanter Konzentration an Vinylacetat in dem Lösungsmittel der mengenmäßige Anteil an Vinylacetat im Mischpolymerisat abnimmt, wenn der Äthylendruck steigt. Die Konzentrationen an Vinylacetat im Lösungsmittel sind die folgenden: 0,2, 2,1, 6,3 Gewichtsprozent. Die anderen Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei dem Versuch gemäß Fig. 1.

Fig. 3 zeigt die Wirksamkeit der Mischpolymerisate als Stockpunktniedriger für Destillate mittlerer Siedelage. Das Destillat mittlerer Siedelage ist hier das gleiche wie dasjenige gemäß Tabelle I. Die Kurven A, B, C, D, E und F entsprechen den Versuchen Nr. 9, 10, 2, 3, 1 bzw. 13 der Tabelle I. Es ist zu beachten, daß das Mischpolymerisat der Kurve F, welches etwa 20% Vinylacetat enthält, sehr wirksam ist.

Fig. 4 erläutert die Beziehung der Wirksamkeit des Mischpolymerisats als Stockpunktniedriger zu seinem Gehalt an Vinylacetat. Das Öl gemäß Kurve A enthält 0,05%, dasjenige der Kurve B 0,1% Stockpunktniedriger. Man sieht, daß der am stärksten wirksame Stockpunktniedriger durch Mischpolymerisation bei einem Druck von 57,8 atü gewonnen wird, wenn das Mischpolymerisat etwa 80% Äthylen und 20% Vinylacetat enthält. Aus Fig. 4 ergibt sich, daß Mischpolymerisate, die mehr als 20% Vinylacetat enthalten, einen starken Abfall an stockpunktniedrigender Wirksamkeit zeigen. Dies ist besonders ausgesprochen bei niedrigeren Zusatzkonzentrationen. Bei einer Konzentration von 0,05% wird die Wirksamkeit des Stockpunktniedrigers unbeachtlich, wenn das Mischpolymerisat etwa 24% Vinylacetat enthält. Bei einer Konzentration von 0,1% zeigen die Mischpolymerisate

eine ge-
bis der
des Mis-
Fig. 5
das Mi-
samkeit
gramm
polyme-
gestellt
aufweis-

Mi-
polym-

Man
40,8 atü
Stockpu-
nicht m-
steigt, e-
merisat
muß, u
Fig. 6
gemäß
erniedri-
als »Po-
Polyäth-
hältlich
Molekü-
Der
Destilla-
Einfluß
denjeni-

Mikro-

Schn

Schn

Schr

Schr

*) (-

eine gewisse stockpunkterniedrigende Wirksamkeit, bis der Vinylacetatgehalt etwa 35% der Gesamtmenge des Mischpolymerisats beträgt.

Fig. 5 erläutert den Einfluß des Druckes, bei dem das Mischpolymerisat hergestellt ist, auf seine Wirksamkeit als Stockpunkterniedriger. Die in dem Diagramm dargestellten Kurven beziehen sich auf Mischpolymerisate, die bei den folgenden Drücken hergestellt sind und die folgenden Molekulargewichte aufweisen:

| Mischpolymerisat | Polymerisationsdruck atü | Molekulargewicht |
|------------------|--------------------------|------------------|
| A | 27,2 | 500 |
| B | 40,8 | 560 |
| C | 57,8 | 750 |

Man sieht, daß die bei niedrigeren Drücken als 40,8 atü hergestellten Polymerisate sich kaum als Stockpunkterniedriger eignen. Da das Molekulargewicht mit dem bei der Synthese angewandten Druck ansteigt, ergibt sich daraus gleichzeitig, daß das Mischpolymerisat ein gewisses Mindestmolekulargewicht haben muß, um als Stockpunkterniedriger wirksam zu sein.

Fig. 6 erläutert die Wirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Mischpolymerisate als Stockpunkterniedriger im Vergleich mit Polyäthylen. Die beiden als »Polyäthylen A« und »Polyäthylen B« bezeichneten Polyäthylensorten sind Extrakte aus im Handel erhältlichen Polyäthylenen. Alle drei Polymere besitzen Molekulargewichte von etwa 1300.

Der erfindungsgemäße Stockpunkterniedriger für Destillate mittlerer Siedelage hat nur einen geringen Einfluß auf die Viskosität des Öles, besonders in denjenigen Konzentrationsbereichen, in denen der

Zusatz wirksam ist. Dies ergibt sich deutlich aus Tabelle V.

Tabelle V

Einfluß des Mischpolymerisats aus Äthylen und Vinylacetat auf den Stockpunkt und die Viskosität von leichtem Gasöl

ASTM-Stockpunkt des Öles: $-3,9^{\circ}\text{C}$

| Mischpolymerisat *) Gewichtsprozent | Stockpunkterniedrigung um $^{\circ}\text{C}$ | Viskosität des Öles bei $37,8^{\circ}\text{C}$, SUS |
|--|---|--|
| — | 0 | 38,27 |
| 0,01 | 11,1 | 38,21 |
| 0,03 | 27,8 | 38,30 |
| 0,05 | 36 | 38,24 |
| 0,1 | 44,5 | 38,36 |
| 0,3 | 30,5 | 38,54 |
| 1,0 | 2,8 | 39,37 |

*) Molekulargewicht 800, bestimmt nach der Methode von Rast.

Es ist zu beachten, daß die stockpunkterniedrigende Wirkung bei Zusatzmengen in der Größenordnung von 1% erheblich geringer ist als bei kleineren Zusatzmengen von beispielsweise etwa 0,1%. Diese ungünstige Wirkung des Mischpolymerisats aus Äthylen und Vinylacetat auf die Erniedrigung des Stockpunktes bei höheren Zusatzkonzentrationen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Mischpolymerisat, wenn es in größeren Mengen anwesend ist, mit dem Öl beim Abkühlen eine Gelstruktur bildet.

Es wurde eine große Menge anderer Polymerisate auf ihre stockpunkterniedrigende Wirkung bei Destillaten mittlerer Siedelage untersucht. Von diesen war, wie Tabelle VI zeigt, kein einziges für den angegebenen Zweck wirksam.

Tabelle VI

Als Stockpunkterniedriger für Destillate mittlerer Siedelage unwirksame Kohlenwasserstoffe

| Kohlenwasserstoff | Gewichtsprozent im Öl | Stockpunkterniedrigung um $^{\circ}\text{C}$ *) | Bemerkungen |
|---|--------------------------|--|-------------|
| Mikrokristalline Wachse | 0,001 | 1,1 | |
| Schmelzpunkt 82°C | 0,01 | 0,55 | |
| | 0,1 | -3,3 | |
| | 1,0 | -4,4 | |
| Schmelzpunkt 84°C | 0,001 | 0 | |
| | 0,01 | -3,3 | |
| | 0,001 | -0,55 | |
| Schmelzpunkt 46°C | 0,01 | -1,1 | |
| | 0,1 | -2,8 | |
| | 1,0 | -5,5 | |
| | 0,001 | -1,7 | |
| Schmelzpunkt 48°C | 0,01 | -1,1 | |
| | 0,1 | -3,9 | |
| | 1,0 | -6,1 | |

*) (—) = Stockpunkterhöhung.

Tabelle VI (Fortsetzung)

| Kohlenwasserstoff | Gewichts- prozent in Öl | Stockpunkt- erniedrigung um °C *) | Bemerkungen |
|--|-------------------------------|---|--|
| | | | Viskosität bei 37,8° C, SUS |
| Polypropylene | 0,1 | +0 | flüssig 34,9 42,80 118,9 — 563,0 |
| | 0,1 | +2,8 | |
| | 0,1 | +2,8 | |
| | 0,1 | +1,4 | |
| | 0,1 | +1,4 | |
| Lösung von linearem Polypropylen in n-Heptan | 0,2 | +1,4 | fest; Molekular- gewichtsbereich 10 000 bis 30 000 |
| | 0,5 | +1,4 | |
| | 1,0 | +7 | |
| | 2,0 | +1,4 | |
| Polybuten, | | | ASTM-Stock- punkt, °C |
| Molekulargewicht 330 | 0,1 | +1,4 | —54 |
| Molekulargewicht 420 | 0,1 | 0 | —37 |
| Molekulargewicht 470 | 0,1 | +2,8 | —31,7 |
| Molekulargewicht 660 | 0,1 | 0 | —17,8 |
| Molekulargewicht 700 | 0,1 | +1,4 | —15 |
| Molekulargewicht 780 | 0,1 | 0 | —6,7 |
| Molekulargewicht 940 | 0,1 | +2,8 | +1,7 |
| Polybuten-1 | 0,1 | +2,8 | Öl von niedriger Viskosität |
| | 0,5 | 0 | |
| | 0,1 | +1,4 | |
| | 0,1 | +4,2 | |
| | | | Viskosität bei 37,8° C, 1269 SUS |
| | | | Viskosität bei 37,8° C SUS |
| Polybuten-2 | 0,1 | +2,8 | 54,0 |
| | 0,1 | +2,8 | 78,10 |
| | 0,1 | 0 | 841,2 |
| | 0,1 | +1,4 | 1496,0 |
| Polyisobutylen | 0,001 | 0 | |
| | 0,01 | +1,7 | |
| | 0,1 | 0 | |
| | 1,0 | 0 | |
| Molekulargewicht 100 000 | 0,001 | 0 | |
| | 0,01 | 0 | |
| | 0,1 | 0 | |
| | | | |
| Molekulargewicht 200 000 | | unlöslich in Öl | |
| Molekulargewicht 300 000 | | unlöslich in Öl | |
| Polycyclopentan | 0,1 | 0 | Viskosität bei 37,8° C, 6340 SUS |
| Polystyrole | | | Keine der verschiedenen untersuchten Arten war in Öl löslich. |

*) (+) = Stockpunkterniedrigung.

Es wurde bereits ausgeführt, daß sich das in Destillaten mittlerer Siedelage enthaltene Wachs von dem in Schmierölen enthaltenen Wachs unterscheidet und daß die in dem einen Falle wirksamen stockpunkt-erniedrigenden Zusätze im anderen Falle unwirksam sind. In Tabelle VII werden zwei bekannte Stockpunkt-erniedriger für Schmieröl mit einem Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat von einem Molekulargewicht von etwa 1750 verglichen.

Tabelle VII

Einfluß verschiedener Zusätze auf den ASTM-Stockpunkt und den stabilen Stockpunkt eines ungespaltenen Gasöls vom Siedebereich 180 bis 361° C.

| Zusatz | Gewichts- prozent | ASTM- Stock- punkt, ° C |
|---|---------------------------|----------------------------------|
| keiner | — | —3,9 |
| Kondensationsprodukt aus chloriertem Wachs und Naphthalin | 0,2 0,5 1,0 | —6,7 —9,4 —15 |
| Polymethacryl- säuremethylester | 0,2 0,5 1,0 | —9,4 —12,2 —17,8 |
| Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat (Molekulargewicht 1750)* | 0,5 0,1 0,25 0,5 | —40 >—56,7 >—56,7 —40 |

*) Bestimmt nach der Methode von Rast.

Diese Werte zeigen deutlich die Überlegenheit der Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat von niedrigem Molekulargewicht gegenüber den Stockpunkt-erniedrigern für Schmieröle. Wenn diese Mischpolymerisate andererseits Schmierölen zugesetzt werden, so sind sie in diesen unwirksam.

Tabelle VIII

| Gewichts- prozent Misch- polymerisat (Molekular- gewicht 800) | ASTM-Trübungspunkt/Stockpunkt, ° C | | |
|--|------------------------------------|-----------|------------|
| | MCT-10*) | MCT-30*) | MCT-60*) |
| 0 | —12,2/—15 | —1,1/—1,1 | +2,2/+1,7 |
| 0,1 | —2,2/—9,4 | 0/1,1 | +10/+7,2 |
| 0,5 | +8,9/—9,4 | +4,4/—3,9 | +13,3/+4,4 |

*) Paraffinisches Öl, gewonnen aus einem Leduc-Rohöl durch Destillation, Entparaffinierung, Extraktion mit Phenol und Behandlung mit Adsorptionserde.

Wahrscheinlich sind die verschiedenen Wirkungen dieser Mischpolymerisate auf den Stockpunkt von Schmierölen mindestens teilweise auf die Strukturunterschiede zwischen den in Destillaten mittlerer Siedelage (n-Paraffinen) und den in entparaffinierten Schmierölen (Isoparaffinen und Naphthenen) enthaltenen Wachsen zurückzuführen.

Nicht alle Öle sprechen in gleicher Weise auf den Zusatz an. Katalytisch gespaltenes Gasöl spricht erheblich stärker an als ungespaltenes Gasöl. Beide werden jedoch, wie Tabelle IX zeigt, hinsichtlich ihres Stockpunktes verbessert.

Tabelle IX

Ansprechen von ungespaltenem und gespaltenem Gasöl auf die stockpunkt-erniedrigende Wirkung des Mischpolymerisats aus Polyäthylen und Vinylacetat

Mittleres Molekulargewicht 800*

| Art des Gasöls | Misch- poly- merisat Gewichts- prozent | ASTM- Stock- punkt ° C | Stabiler Stock- punkt ° C |
|--|--|---------------------------------|------------------------------------|
| Ungespalten** ... | 0 0,1 | —3,9 —17,8 | —9,4 —15 |
| Katalytisch gespalten*** ... | 0 0,1 | —12,2 <—64,4 | —15 —37,2 |
| 50% ungespalten + 50% kataly- tisch gespalten .. | 0 0,1 | —9,4 —40 | —12,2 —37,2 |

*) Bestimmt nach der Methode von Rast.

**) Siedebereich 228 bis 357° C.

***) Siedebereich 201 bis 337° C.

Die Wirksamkeit der Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat von niedrigem Molekulargewicht als Stockpunkt-erniedriger für Düsentreibstoffe ergibt sich aus Tabelle X. Düsentreibstoffe sind außerordentlich starken Temperaturänderungen ausgesetzt, und es ist sehr wichtig, daß sie niedrige Stock- und Gefrierpunkte besitzen. Zu Vergleichszwecken sind die Werte für bekannte Stockpunkt-erniedriger angegeben. Die Düsentreibstoffe sind ausgewählte Kohlenwasserstofffraktionen im Siedebereich des Schwerbenzins und des Leuchtöls.

Tabelle X

Stockpunkt-erniedriger für Düsentreibstoffe

| | Stock- punkt ° C | Gefrier- punkt (FSM) ° C |
|---|---|---|
| Düsentreibstoff | —53,9 bis —56,7 | —49,7 |
| Düsentreibstoff +0,5% +0,1% +0,05% +0,025% +0,0125% Mischpoly- merisat* | <—78,9 —70,6 —67,8 —62,2 —59,4 | —51,1 —50 —51,1 —50,6 —50,6 |
| Düsentreibstoff +1% +0,5% +0,25% +0,1% +0,05% +0,025% +0,0125% Kondensa- tionsprodukt aus chlorier- tem Wachs und Naphthalin | —70,6 —65 —53,9 —59,4 —59,4 —53,9 —53,9 | —50 —48,9 —48,9 |

*) Molekulargewicht 800, bestimmt nach der Methode von Rast.

Tabelle X (Fortsetzung)

| | | Stock- punkt ° C | Gefrier- punkt (FSM) ° C |
|-----------------|---|------------------------|-----------------------------------|
| Düsentreibstoff | | | |
| +1 % | Poly- methacryl- säure- methylester | -59,4 | |
| +0,75 % | | -56,7 | |
| +0,5 % | | -53,9 | |
| +0,25 % | | -53,9 | |
| +0,125 % | | -56,7 | |
| Düsentreibstoff | | | |
| +1 % | Mischpoly- merisat aus Fumarsäure- alkylester und Vinylacetat | -56,7 | |
| +0,5 % | | -59,4 | |
| +0,25 % | | -59,4 | |
| +0,125 % | | -59,4 | |

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mischpolymerisate von Äthylen und Vinylacetat auf die Verbesserung der Filtrierbarkeit ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle. Zu einem Heizöl wurden verschiedene Mengen verschiedener Stoffe zugesetzt, und die Filtrierbarkeit wurde nach der Prüfmethode von Hagemann und Hammerich gemäß DIN-51770 (Bestimmung der Filtrierbarkeit von Dieselmotoren) bestimmt. Hierzu wurde ein Sieb von 0,42 mm Maschenweite verwendet.

Tabelle XI

| | |
|---|----------|
| Grundöl | -3,9° C |
| +0,5 % Polymethacrylsäuremethylester | -9,4° C |
| +2,0 % Kondensationsprodukt aus chloriertem Wachs und Naphthalin | -33,3° C |
| +0,1 % Mischpolymerisat aus Äthylen und Vinylacetat, Molekulargewicht etwa 1000 | -38,3° C |

PATENTANSPRÜCHE:

1. Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoff von einem Siedebereich zwischen etwa 120 und 400° C, dadurch gekennzeichnet, daß er ein öllösliches Mischpolymerisat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1000 und 3000 aus Äthylen und einem olefinisch ungesättigten aliphatischen Mono-

meren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen je Molekül, welches etwa 1 bis 40 Gewichtsprozent an der letztgenannten Komponente aufweist, in Mengen bis etwa 1,0 Gewichtsprozent enthält.

2. Treib- bzw. Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat ein Mischpolymerisat aus Äthylen und einem Vinylester, wie Vinylacetat, ist.

3. Treib- bzw. Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er das Mischpolymerisat in einer Konzentration zwischen etwa 0,001 und 0,5 Gewichtsprozent, insbesondere zwischen etwa 0,005 und 0,1 %, enthält.

4. Treib- bzw. Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat ein Molekulargewicht zwischen etwa 1500 und 2200 aufweist.

5. Treib- bzw. Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das öllösliche Mischpolymerisat etwa 60 bis 99 Gewichtsprozent Äthylen und etwa 1 bis 40 Gewichtsprozent Vinylacetat enthält und in der Ölbasis in Mengen von etwa 0,005 bis 0,1 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Düsentreibstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibstoffbasis aus einem Gemisch einer Leuchtölfraction und einer Schwerbenzinfraction besteht.

7. Düsentreibstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Leuchtölfraction einen Siedebereich von etwa 93 bis 343° C und die Schwerbenzinfraction einen Siedebereich von etwa 60 bis 160° C aufweist.

8. Düsentreibstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er die Schwerbenzinfraction in Mengen von etwa 10 bis 40 Volumprozent enthält.

9. Düsentreibstoff nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er zu etwa 10 bis 40 Volumprozent aus einer Schwerbenzinfraction und zu etwa 90 bis 60 Volumprozent aus einer Leuchtölfraction besteht und ein Mischpolymerisat aus Äthylen und einem olefinisch ungesättigten aliphatischen Monomeren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Molekül enthält, welches das letztgenannte Monomere in Mengen von etwa 1 bis 40 Gewichtsprozent enthält und ein Molekulargewicht von etwa 700 bis 3000 aufweist.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 014 785;
USA.-Patentschrift Nr. 2 800 453.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

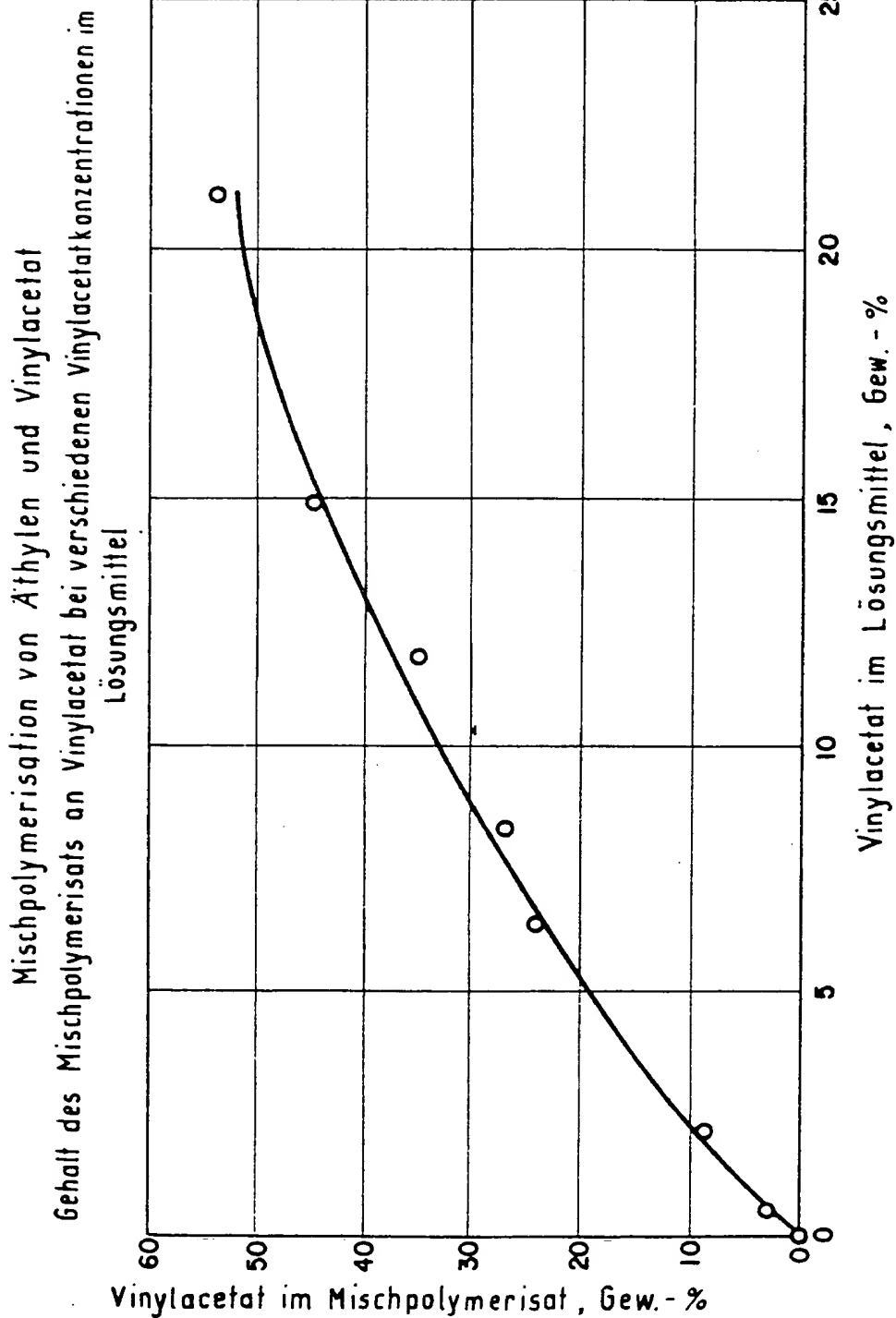


FIG. 2

Mischpolymerisation von Äthylen und Vinylacetat
Gehalt des Mischpolymerisats an Vinylacetat bei verschiedenen Polymerisationsdrucken

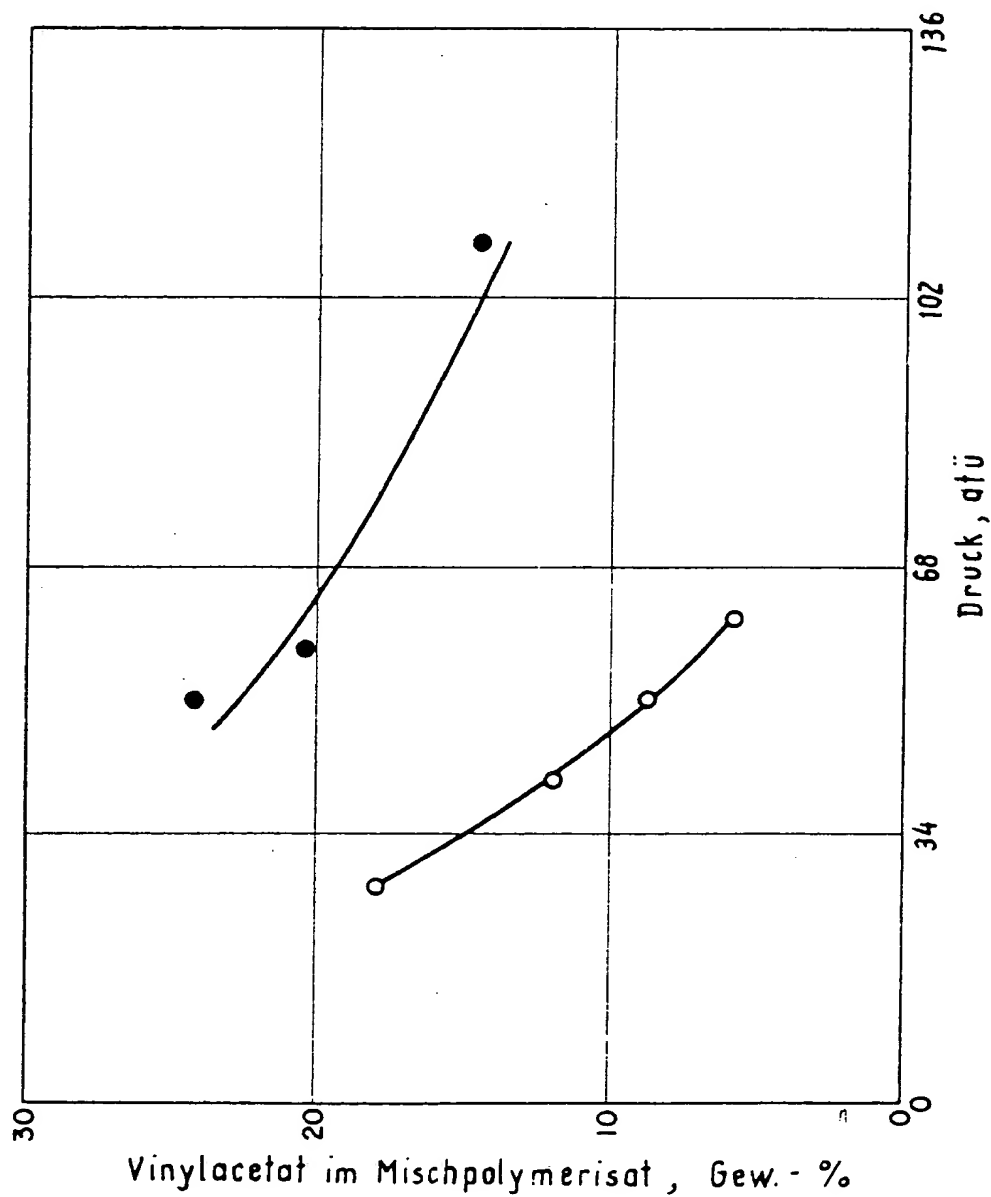


FIG. 3

Wirkung des Gehalts des Mischpolymerisats an
Vinylacetat auf den Stockpunkt

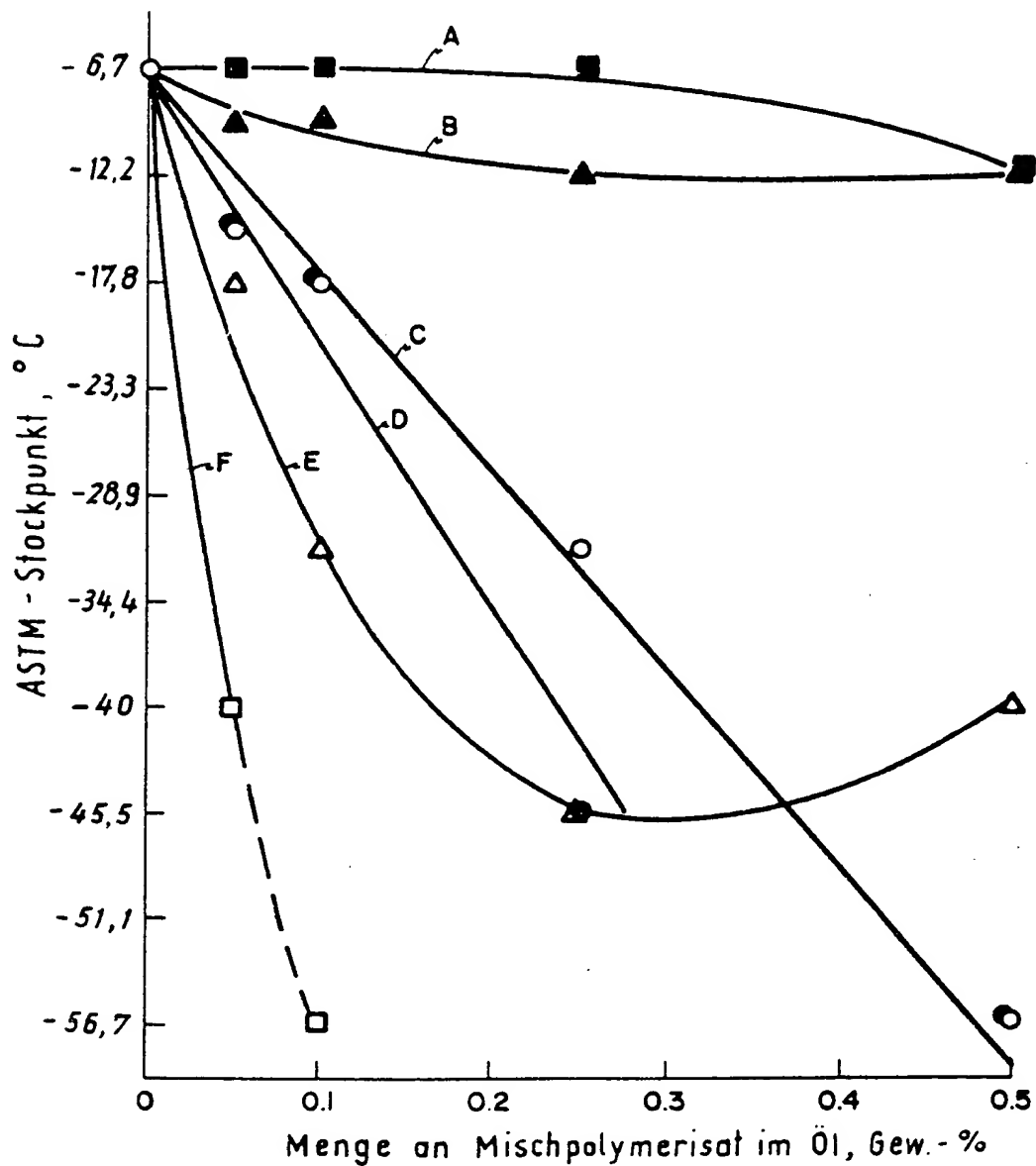


FIG. 4

Einfluß des Gehalts an Vinylacetat auf die Wirksamkeit
des Mischpolymerisats als Stockpunkterniedriger

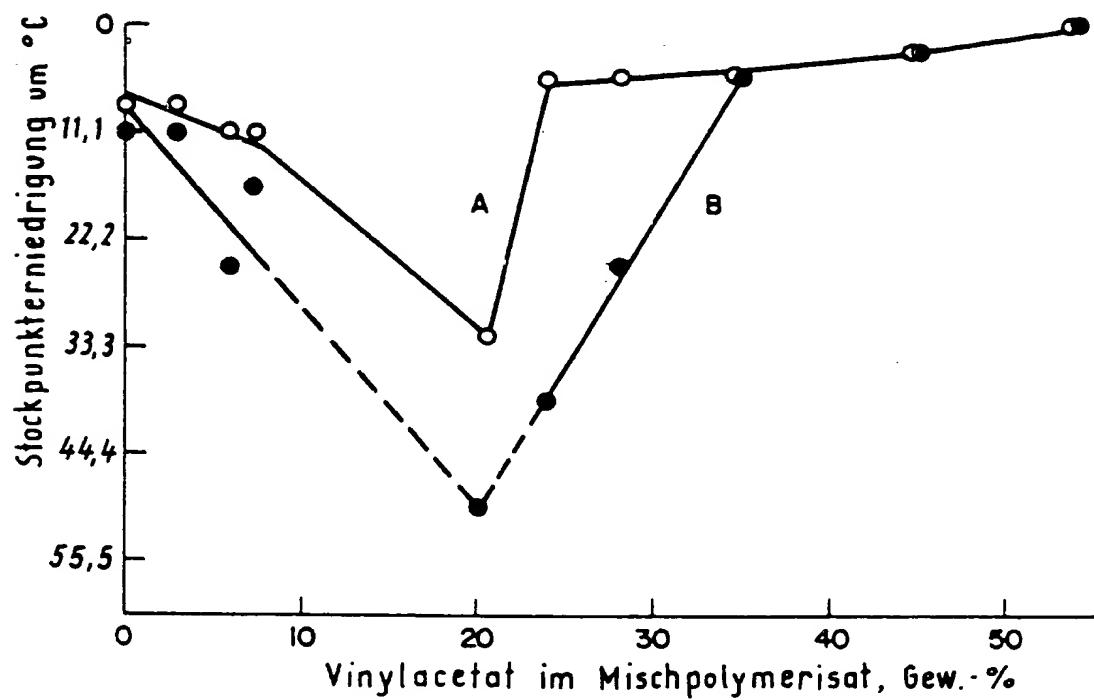


FIG. 5

Einfluß des Molekulargewichts des Mischpolymerisats
auf seine Eignung als Stockpunkterniedriger

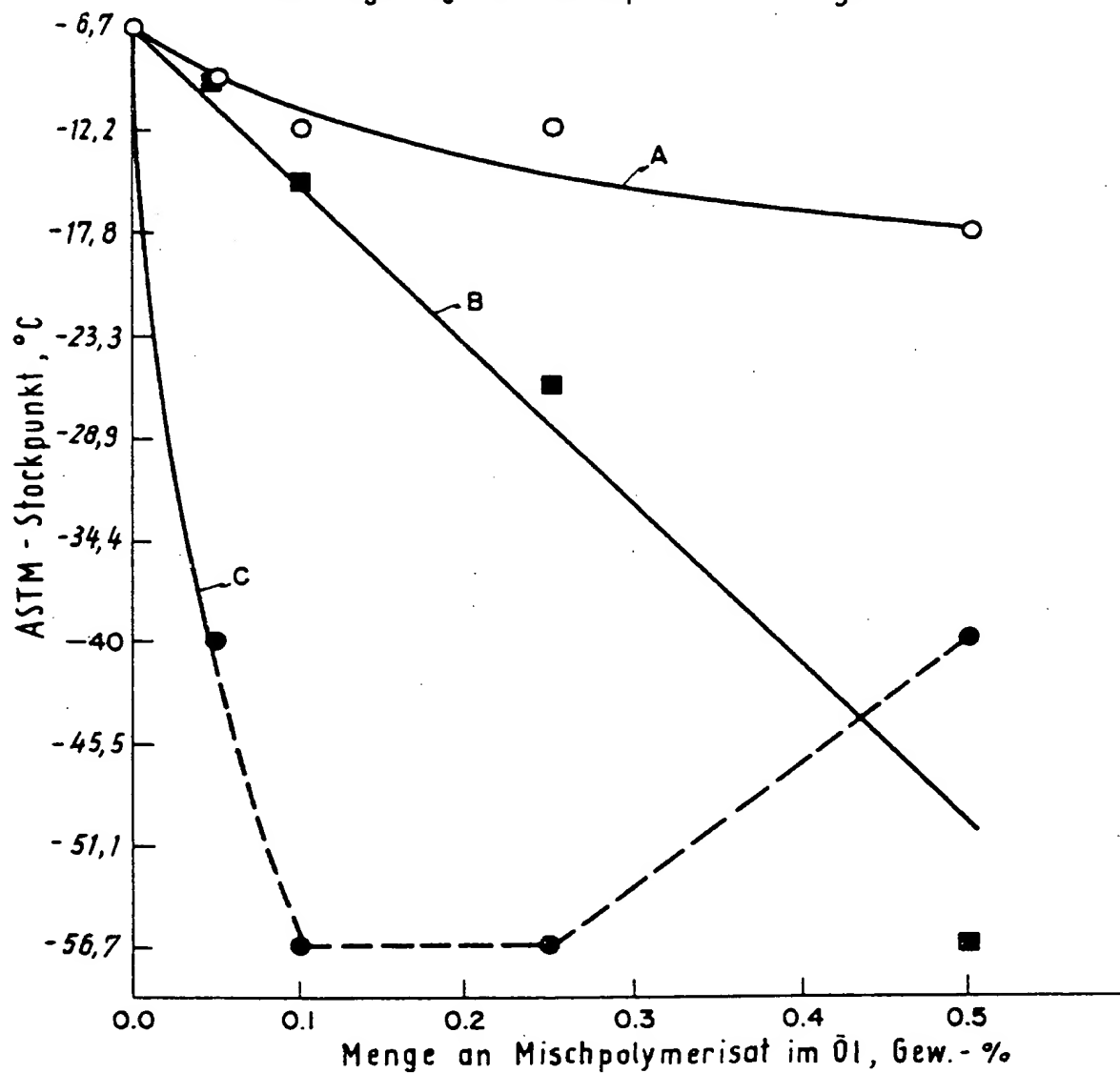
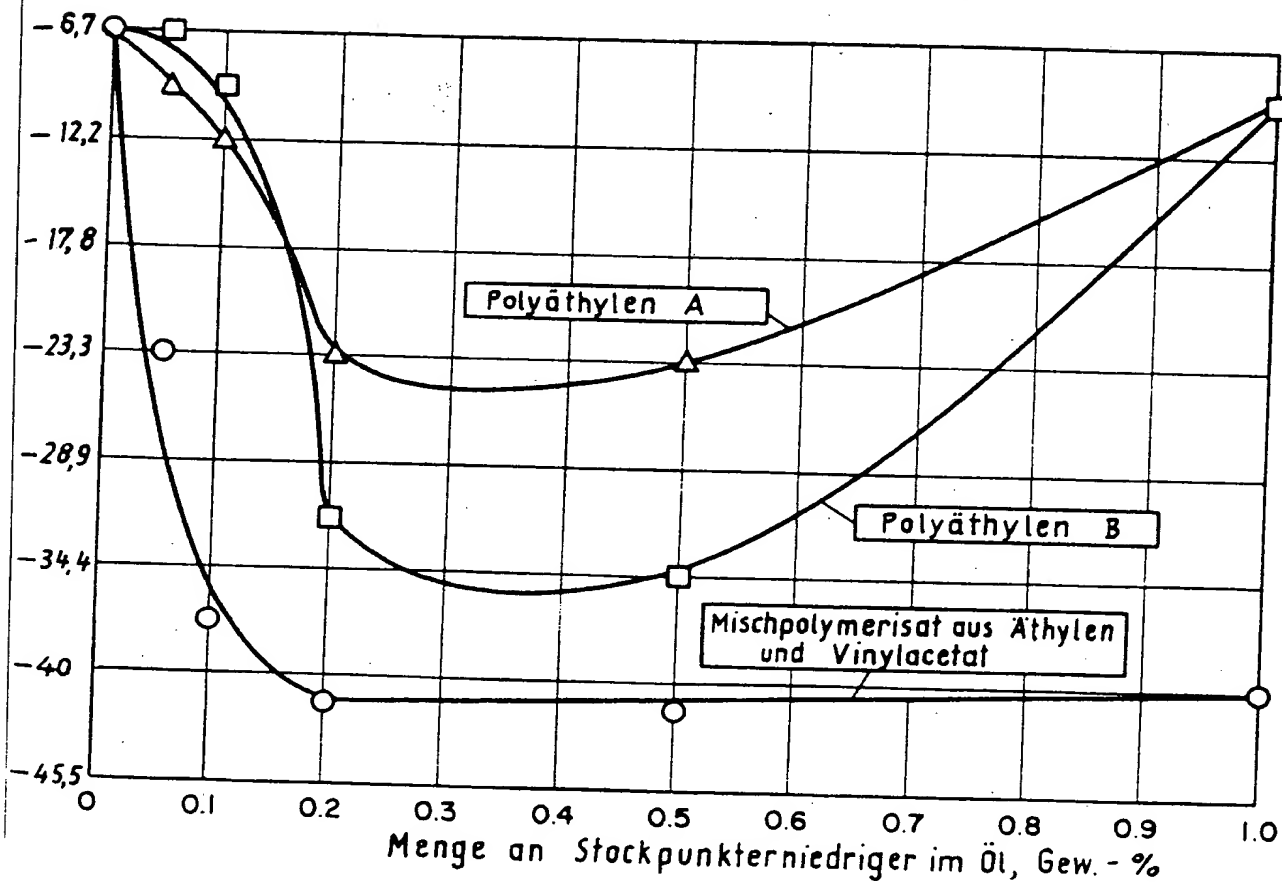


FIG. 6

Wirksamkeit von Äthylenpolymeren als Stockpunkt-
erniedriger für Destillate mittlerer Siedelage



erhöhung des ...
wassertemperatur erforderlich. Aus angestellten Ver-
suchen ist ermittelt worden, daß im Bereich von
-20 bis +60°C Kühlwassertemperatur die Einspritz-
menge um 2,5 mm³ je Arbeitshub vergrößert werden
muß, wenn die Temperatur um 10°C sinkt. Die

des Zeitgrades an ein von den Betriebsbedingungen
abhängiges Potential kann ein Spannungsteiler vor-
gesehen sein, der wenigstens einen weiteren, in Ab-
hängigkeit von den Betriebsbedingungen veränder-
baren Widerstand enthält.